

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN BEST AVAILABLE COPY

(11)Publication number : 09-319078
 (43)Date of publication of application : 12.12.1997

(51)Int.Cl.

G03F 7/004
 G03F 7/022
 H01L 21/027

(21)Application number : 08-191432

(71)Applicant : TOKYO OHKA KOGYO CO LTD

(22)Date of filing : 02.07.1996

(72)Inventor :
 HOSODA HIROSHI
 HIRAYAMA HIROSHI
 DOI KOSUKE
 NAKURA SATOSHI
 OBARA HIDEKATSU
 NAKAYAMA TOSHIMASA

(30)Priority

Priority number : 08 92997 Priority date : 25.03.1996 Priority country : JP

(54) POSITIVE PHOTORESIST COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide the photoresist composition superior in sensitivity and resolution and heat resistance and focal depth width characteristics.

SOLUTION: This photoresist composition contains (A) an alkali-soluble resin, (B) a quinone-diazide group-containing compound, and (C) one selected from among bis(4-hydroxy-2,3,5-trimethylphenyl)-2-hydroxyphenylmethane, bis(4-hydroxy-2,3,5-trimethylphenyl)-4-hydroxyphenylmethane, bis(4-hydroxy-2,3,5-trimethylphenyl)-3-hydroxyphenylmethane, bis(4-hydroxy-2,3,5-trimethylphenyl)-3,4-dihydroxyphenylmethane, bis(4-hydroxy-2,3,5-trimethylphenyl)-4-hydroxy-3-methoxyphenylmethane.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 17.09.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3076523

[Date of registration] 09.06.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-319078

(43) 公開日 平成9年(1997)12月12日

(51) IntCl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/004	5 0 1		G 0 3 F 7/004	5 0 1
			7/022	
H 0 1 L 21/027			H 0 1 L 21/30	5 0 2 R

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願平8-191432	(71) 出願人	000220239 東京応化工業株式会社 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地
(22) 出願日	平成8年(1996)7月2日	(72) 発明者	細田 浩 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京 応化工業株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平8-92997	(72) 発明者	平山 拓 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京 応化工業株式会社内
(32) 優先日	平8(1996)3月25日	(72) 発明者	土井 宏介 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京 応化工業株式会社内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	弁理士 服部 平八

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポジ型ホトレジスト組成物

(57) 【要約】

【課題】感度、解像性、耐熱性が優れるとともに焦点深度幅特性にも優れたポジ型ホトレジスト組成物を提供すること。

【解決手段】(A) アルカリ可溶性樹脂、(B) キノンジアジド基含有化合物及び(C) ビス(4-ヒドロキシ-2, 3, 5-トリメチルフェニル)-2-ヒドロキシフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシ-2, 3, 5-トリメチルフェニル)-4-ヒドロキシフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシ-2, 3, 5-トリメチルフェニル)-3-ヒドロキシフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシ-2, 3, 5-トリメチルフェニル)-3, 4-ジヒドロキシフェニルメタンおよびビス(4-ヒドロキシ-2, 3, 5-トリメチルフェニル)-4-ヒドロキシ-3-メトキシフェニルメタンから選ばれる少なくとも1種を含有することを特徴とするポジ型ホトレジスト組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】(A) アルカリ可溶性樹脂、(B) キノンジアジド基含有化合物及び(C) ビス(4-ヒドロキシ-2, 3, 5-トリメチルフェニル)-2-ヒドロキシフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシ-2, 3, 5-トリメチルフェニル)-3-ヒドロキシフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシ-2, 3, 5-トリメチルフェニル)-4-ヒドロキシフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシ-2, 3, 5-トリメチルフェニル)-3, 4-ジヒドロキシフェニルメタンおよびビス(4-ヒドロキシ-2, 3, 5-トリメチルフェニル)-4-ヒドロキシ-3-メトキシフェニルメタンから選ばれる少なくとも1種のヒドロキシ化合物を含有することを特徴とするポジ型ホトレジスト組成物。

【請求項2】(B) 成分が、ビス(4-ヒドロキシ-2, 3, 5-トリメチルフェニル)-2-ヒドロキシフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシ-2, 3, 5-トリメチルフェニル)-3-ヒドロキシフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシ-2, 3, 5-トリメチルフェニル)-4-ヒドロキシフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシ-2, 3, 5-トリメチルフェニル)-3, 4-ジヒドロキシフェニルメタンおよびビス(4-ヒドロキシ-2, 3, 5-トリメチルフェニル)-4-ヒドロキシ-3-メトキシフェニルメタンから選ばれる少なくとも1種のヒドロキシ化合物とナフトキノンジアジドスルホン酸とのエステル化物であることを特徴とする請求項1記載のポジ型ホトレジスト組成物。

【請求項3】(B) 成分が、ビス(4-ヒドロキシ-2, 3, 5-トリメチルフェニル)-2-ヒドロキシフェニルメタンとナフトキノンジアジドスルホン酸とのエステル化物であって、かつ(C) 成分がビス(4-ヒドロキシ-2, 3, 5-トリメチルフェニル)-2-ヒドロキシフェニルメタンであることを特徴とする請求項2記載のポジ型ホトレジスト組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ポジ型ホトレジスト組成物、さらに詳しくは半導体デバイスや液晶表示デバイス等の電子部品の製造に有用なポジ型ホトレジスト組成物に関する。

【0002】

【従来技術】従来、ICやLSIなどの半導体デバイスやLCDなどの液晶デバイスなどの製造にホトリソグラフィによる基板上のパターンの形成方法が採用されている。前記ホトリソグラフィは、シリコンウエーハやガラス等の基板上にホトレジストをスピンナー等を用いて塗布、乾燥し、次いでマスクを介して活性光線や粒子線を照射又は描画して潜像を形成し、それを現像してパターンを基板上に形成する方法であるが、このホトリソグラフィで使用されるホトレジストとしては、解像性

に優れた各種のレジスト組成物が開発され提案されている。中でもアルカリ可溶性ノボラック樹脂とキノンジアジド基含有化合物とを含有するポジ型ホトレジスト組成物が好適である。前記ノボラック樹脂は、膨潤することなくアルカリ水溶液に溶解し現像性に優れるとともに、プラズマエッチングに対しても優れた耐熱性を示す。また、キノンジアジド基含有化合物は、それ自身ではノボラック樹脂のアルカリ溶解性を抑制する作用を有するが、一旦、紫外線(g線、i線)、エキシマレーザをも含めた遠紫外線等の電磁波、或は電子線等の粒子線の照射、描画を感じると、アルカリ可溶性に変化するとともに、ノボラック樹脂のアルカリ溶解性をも促進するという性質を有する。ところで、近年のICの製造においては、ホトレジストに耐熱性、解像性、プロファイル形状等の種々の要件を具備することが望まれるようになり、多数の研究開発がなされ各種のポジ型ホトレジスト組成物が提案されている。その例として、米国特許第4377631号明細書、特開昭62-35349号公報、特開平1-142548号公報、特開平1-179147号公報、特公平3-4897号公報等に記載されているものを挙げることができる。

【0003】しかしながら、上記公報記載のポジ型ホトレジスト組成物は、年々高まる半導体素子の微細化に伴う要求に応える特性、例えば耐熱性、解像性、プロファイル形状などにおいて充分なものでなくその改善が強く望まれている。その要求に応えるレジスト組成物として、例えば特開平2-275955号公報にはビス(2, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-2-ヒドロキシフェニルメタン、ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-2-ヒドロキシフェニルメタンなどのポリフェノール類を添加したポジ型ホトレジスト組成物が提案されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】ところが、上記公報記載のポジ型ホトレジスト組成物は、半導体素子の微細化に伴う感度や解像性においてもはや十分なものでなく、さらにドライエッチングや放射線照射後、現像前の加熱操作(PEB: Post Exposure Bake)に対する耐熱性も劣る上に、焦点深度幅特性についても十分なものでないため、これら諸特性がバランスよく向上したポジ型ホトレジスト組成物が強く望まれている。

【0005】そこで、本発明者等は鋭意研究を重ねた結果、アルカリ可溶性樹脂、キノンジアジド基含有化合物を含むポジ型レジスト組成物に特定のポリヒドロキシ化合物を含有させることで高感度、高解像性で、しかも耐熱性に優れるとともに、焦点深度幅特性にも優れたポジ型ホトレジスト組成物が得られることを見出した。さらに、前記キノンジアジド基含有化合物として前記特定のポリヒドロキシ化合物とナフトキノンジアジドスルホン

3

酸とのエステル化物を組合わせることで、前記特性が一層向上したポジ型ホトレジスト組成物が得られることを見出し、本発明を完成したものである。

【0006】すなわち、本発明は、高感度、高解像性で、しかも耐熱性に優れたポジ型レジスト組成物を提供することを目的とする。

【0007】また、本発明は、上記特性に加えて焦点深度幅特性にも優れたポジ型レジスト組成物を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成する本発明は、(A)アルカリ可溶性樹脂、(B)キノンジアジド基含有化合物及び(C)ビス(4-ヒドロキシ-2, 3, 5-トリメチルフェニル)-2-ヒドロキシフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシ-2, 3, 5-トリメチルフェニル)-4-ヒドロキシフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシ-2, 3, 5-トリメチルフェニル)-3-ヒドロキシフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシ-2, 3, 5-トリメチルフェニル)-3, 4-ジヒドロキシフェニルメタンおよびビス(4-ヒドロキシ-2, 3, 5-トリメチルフェニル)-4-ヒドロキシ-3-メトキシフェニルメタンから選ばれる少なくとも1種を含有することを特徴とするポジ型ホトレジスト組成物に係る。

【0009】本発明で使用するアルカリ可溶性樹脂としては、ポジ型ホトレジスト組成物の被膜形成樹脂として知られている、フェノール樹脂、ヒドロキシスチレンの重合体及びその誘導体、アクリル樹脂又はスチレンとアクリル酸との共重合体などが挙げられる。前記フェノール樹脂としては、フェノール類とアルデヒド類との縮合反応生成物、フェノール類とケトン類との縮合反応生成物、これらのフェノール樹脂の水素添加生成物などが挙げられ、中でも特にフェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂が、現像性が良く、耐プラズマ性に優れているところから好ましい。前記フェノール類としては、フェノール、m-クレゾール、p-クレゾール、2, 3-キシレノール、2, 5-キシレノール、2, 6-キシレノール、3, 5-キシレノール、2, 3, 5-トリメチルフェノール、エチルフェノール、プロピルフェノール、ブチルフェノール、フェニルフェノールなどの一価のフェノール類；レゾルシノール、ピロカテコール、ヒドロキノ、ビスフェノールA、ピロガロールなどの多価フェノール類などが挙げられ、また、アルデヒド類としては、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド、ヒドロキシベンズアルデヒド、テレフタルアルデヒドなどが、ケトン類としては、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、ジフェニルケトンなどが挙げられる。これらのフェノール類の1種

4

又は2種以上の混合物を、塩酸、硫酸、p-トルエンホルホン酸、辛酸又はシュウ酸などの酸性触媒の存在下でアルデヒド類又はケトン類の1種又は2種以上の混合物と常法に従い反応させてフェノール樹脂が合成される。前記フェノール樹脂の水素添加反応生成物は、樹脂を有機溶剤に溶解し、均一系又は不均一系で水素添加触媒の存在下で水素を導入することで製造できる。中でも、m-クレゾール、p-クレゾール、2, 5-キシレノール、3, 5-キシレノール、2, 3, 5-トリメチルフェノール類から選ばれる数種の混合フェノールとホルムアルデヒドとの縮合によって得られるノボラック樹脂が好適である。

10

【0010】上記ヒドロキシスチレンの重合体及びその誘導体としては、ヒドロキシスチレンの単独重合体、ヒドロキシスチレンと共重合可能成分、例えばアクリル酸誘導体、メタクリル酸誘導体、スチレン誘導体、無水マレイン酸、酢酸ビニル、アクリロニトリルなどの共重合体が挙げられる。さらに、アクリル樹脂、スチレンとアクリル酸との共重合体としてはアルカリ可溶性の市販の樹脂が使用される。

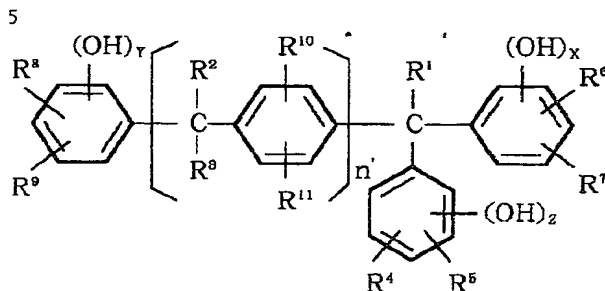
20

【0011】上記アルカリ可溶性樹脂の分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法で測定した重量平均分子量で1, 000~30, 000、好ましくは2, 000~25, 000の範囲が選ばれる。重量平均分子量が1, 000未満では現像後の膜減りが大きく、パターン形状が悪化し、また30, 000を超えると現像速度が小さくなり、解像性が劣る。

30

【0012】本発明の(B)キノンジアジド基含有化合物としては、ヒドロキシ化合物とキノンジアジドスルホン酸との完全又は部分エステル化物が用いられる。前記ヒドロキシ化合物としては、ポリヒドロキシベンゾフェノン類、ヒドロキシアリール類、ビス(ヒドロキシフェニル)アルカン類及びフェノール類が挙げられ、(i)ポリヒドロキシベンゾフェノン類としては、具体的に2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 4, 4'-トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 4, 6-トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 3', 4, 4', 6-ペンタヒドロキシベンゾフェノン、2, 2', 3, 4, 4'-ペンタヒドロキシベンゾフェノン、2, 2', 3, 4, 5'-ペンタヒドロキシベンゾフェノン、2, 3', 4, 5, 5'-ペンタヒドロキシベンゾフェノン及び2, 3, 3', 4, 4', 5'-ヘキサヒドロキシベンゾフェノンなどが、(ii)ヒドロキシアリール類としては、一般式化1で表わされる化合物

【0013】

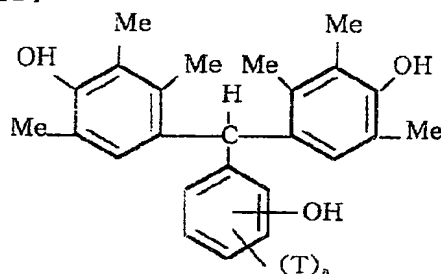


【化1】(式中、 $R^1 \sim R^3$ は水素原子又は低級アルキル基、 $R^4 \sim R^9$ は水素原子、ハロゲン原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、低級アルケニル基又はシクロアルキル基、 R^{10} 、 R^{11} は水素原子、ハロゲン原子又は低級アルキル基、 X 、 Y 及び Z は1~3の整数、 n' は0又は1である。)が挙げられ、具体的にはトリス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)-4-ヒドロキシフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)-3-ヒドロキシフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)-2-ヒドロキシフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシ-2, 5-ジメチルフェニル)-3-ヒドロキシフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシ-2, 5-ジメチルフェニル)-4-ヒドロキシフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシ-2, 5-ジメチルフェニル)-2-ヒドロキシフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)-3, 4-ジヒドロキシフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシ-2, 5-ジメチルフェニル)-3, 4-ジヒドロキシフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)-2, 4-ジヒドロキシフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシ-2, 5-ジメチルフェニル)-2, 4-ジヒドロキシフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3-メトキシ-4-ヒドロキシフェニルメタン、ビス(3-シクロヘキシル-4-ヒドロキシフェニル)-3-ヒドロキシフェニルメタン、ビス(3-シクロヘキシル-4-ヒドロキシフェニル)-2-ヒドロキシフェニルメタン、ビス(3-シクロヘキシル-4-ヒドロキシフェニル)-4-ヒドロキシフェニルメタン、ビス(5-シクロヘキシル-4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル)-2-ヒドロキシフェニルメタン、ビス(5-シクロヘキシル-4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル)-3-ヒドロキシフェニルメタン、ビス(5-シクロヘキシル-4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル)-4-ヒドロキシフェニルメタン、ビス(5-シクロヘキシル-4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル)-3, 4-ジヒドロキシフェニルメタン、ビス(3-シクロヘキシル-6-ヒドロキシフェニル)-3-ヒドロキシフェニルメタン、ビス(3-シクロヘキシル-6-ヒドロキシフェニル)-4-ヒドロキシフェニルメタン、ビス(3-シクロヘキシル-

6-ヒドロキシフェニル)-2-ヒドロキシフェニルメタン、ビス(5-シクロヘキシル-2-ヒドロキシ-4-メチルフェニル)-2-ヒドロキシフェニルメタン、ビス(5-シクロヘキシル-2-ヒドロキシ-4-メチルフェニル)-4-ヒドロキシフェニルメタン、ビス(5-シクロヘキシル-2-ヒドロキシ-4-メチルフェニル)-3, 4-ジヒドロキシフェニルメタン、1-[1-(4-ヒドロキシフェニル)イソプロピル]-4-[1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼン、1-[1-(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)イソプロピル]-4-[1, 1-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼンなどが、また、一般式化2で表わされる化合物

【0014】

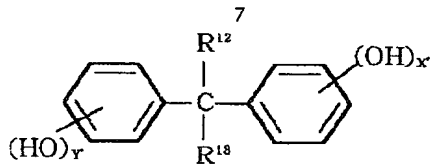
【化2】



(式中、 T はメトキシ基又は水酸基であり、 a は0又は1である。)が挙げられ、具体的には、ビス(4-ヒドロキシ-2, 3, 5-トリメチルフェニル)-2-ヒドロキシフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシ-2, 3, 5-トリメチルフェニル)-3-ヒドロキシフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシ-2, 3, 5-トリメチルフェニル)-4-ヒドロキシフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシ-2, 3, 5-トリメチルフェニル)-3, 4-ジヒドロキシフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシ-2, 3, 5-トリメチルフェニル)-4-ヒドロキシ-3-メトキシフェニルメタンなどが、(i i)ビス(ヒドロキシフェニル)アルカン類としては、一般式化3で表わされる化合物

【0015】

【化3】



(式中、 R^{12} 、 R^{18} は水素原子又は低級アルキル基、 X 及び Y は1～3の整数である)が挙げられ、具体的には2-(2, 3, 4-トリヒドロキシフェニル)-2-(2', 3', 4'-トリヒドロキシフェニル)プロパン、2-(2, 4-ジヒドロキシフェニル)-2-(2', 4'-ジヒドロキシフェニル)プロパン、2-(4-ヒドロキシフェニル)-2-(4'-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(2, 3, 4-トリヒドロキシフェニル)メタン、ビス(2, 4-ジヒドロキシフェニル)メタンなどが、(iv)フェノール類としては、フェノール、*p*-メトキシフェノール、ジメチルフェノール、ヒドロキノン、ナフトール、ピロカテコール、ピロガロールモノメチルエーテル、ピロガロール-1, 3-ジメチルエーテル、没食子酸、部分エステル化又は部分エーテル化没食子酸などがある。

【0016】キノンジアジド基含有化合物は、上記ヒドロキシ化合物のキノンジアジドスルホン酸エステルであり、前記キノンジアジドスルホン酸エステルとしてはエステル部分で表わして、ベンゾキノン-1, 2-ジアジド-4-スルホン酸エステル、ナフトキノン-1, 2-ジアジド-4-スルホン酸エステル、ナフトキノン-1, 2-ジアジド-5-スルホン酸エステル、その他キノンジアジド誘導体のスルホン酸エステルなどが挙げられる。特にナフトキノン-1, 2-ジアジド-4 (又は5)-スルホン酸エステルが好適である。前記キノンジアジド基含有化合物は、上記ポリヒドロキシ化合物と例えば1, 2-ナフトキノンジアジド-4 (又は5)-スルホン酸ハライドなどを有機溶媒、例えばジオキサン、*N*-メチルピロリドン、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフランなどの有機溶媒に所定量溶解し、ここにトリエタノールアミン、トリエチルアミン、ピリジン、炭酸アルカリ又は炭酸水素アルカリなどの塩基性触媒の存在下でエステル化反応を行うことにより合成される。前記エステル化反応に基づくエステル化率はヒドロキシ化合物の水酸基の全モル数の50モル%以上、好ましくは60モル%以上が良い。エステル化率が前記範囲未満では高解像性を得ることができない。中でも一般式2で表わされるヒドロキシアリール類のナフトキノン-1, 2-ジアジドスルホン酸エステルを(C)成分と併用すると、焦点深度幅特性が一段と優れ好ましい。特にビス(4-ヒドロキシ-2, 3, 5-トリメチルフェニル)-2-ヒドロキシフェニルメタンとナフトキノンジアジドスルホン酸とのエステル化合物が好適である。

【0017】上記(B)成分は、(A)成分と(C)成

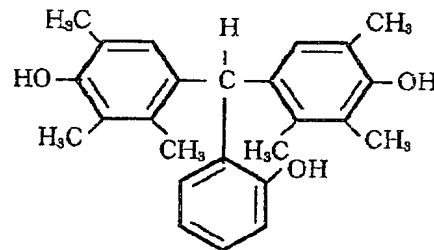
8

分の合計量100重量部に対して、1～50重量部、好ましくは5～35重量部の範囲で含有する。(B)成分の含有量が1重量部未満では像形成ができず、また50重量部を超えると解像性、レジストパターン形状が悪くなるとともに、感度も低下する。

【0018】本発明のポジ型ホトレジスト組成物は、上記(A)成分、(B)成分に加えて(C)成分を含有するポジ型ホトレジスト組成物であるが、前記(C)成分としては、ビス(4-ヒドロキシ-2, 3, 5-トリメチルフェニル)-2-ヒドロキシフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシ-2, 3, 5-トリメチルフェニル)-4-ヒドロキシフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシ-2, 3, 5-トリメチルフェニル)-3-ヒドロキシフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシ-2, 3, 5-トリメチルフェニル)-3, 4-ジヒドロキシフェニルメタンおよびビス(4-ヒドロキシ-2, 3, 5-トリメチルフェニル)-4-ヒドロキシ-3-メトキシフェニルメタン、すなわちそれぞれ化4～8で表されるポリヒドロキシ化合物

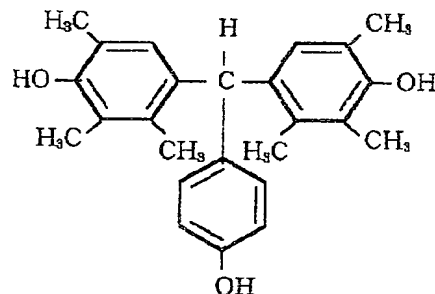
【0019】

【化4】



【0020】

【化5】

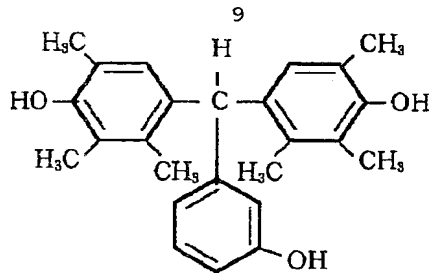


【0021】

【化6】

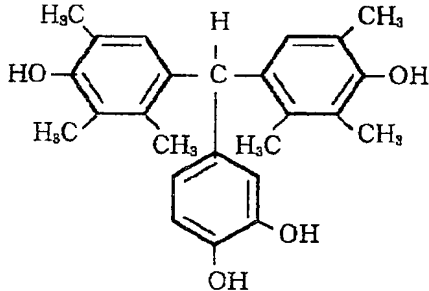
40

50



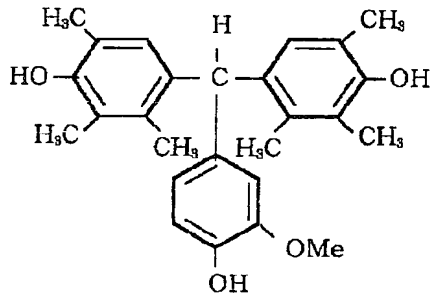
【0022】

【化6】



【0023】

【化8】



の少なくとも1種が挙げられる。

【0024】上記ポリヒドロキシ化合物を含有することで本発明のポジ型ホトレジストは、感度、解像性及び耐熱性が向上するとともに、さらに焦点深度幅特性も優れるようになる。特にビス(4-ヒドロキシ-2,3,5-トリメチルフェニル)-2-ヒドロキシフェニルメタンが好ましい。

【0025】上記(C)成分は(A)成分100重量部に対して5~100重量部、好ましくは10~50重量部の範囲で含有される。(C)成分が5重量部未満では配合の効果がなく、100重量部を超えると解像性、パターン形状が悪くなる上に、結晶の析出が起り保存安定性に欠けることになる。

【0026】上記に加えて、本発明のポジ型ホトレジスト組成物には、相溶性のある添加物、ハレーション防止のための紫外線吸収剤、例えば2,2',4,4'-エトラヒドロキシベンゾフェノン、4-ジメチルアミノ-2',4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、5-アミノ

面活性剤などを本発明の目的に支障のない範囲で添加含有させることができる。さらに必要に応じて付加的樹脂、可塑剤、安定剤、着色剤、増感剤及びコントラスト向上剤などの慣用の添加物を組成物の性能を損なわない範囲で配合できる。

【0027】本発明のポジ型ホトレジスト組成物の使用に当たっては、従来のホトレジスト技術のレジストパターン形成方法と同様に有機溶剤に溶解した塗布液として用いるのが好ましい。前記有機溶剤としては、例えばアセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、メチルイソアミルケトン、2-ヘプタノンなどのケトン類；エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、エチレングリコールモノアセテート、プロピレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコールモノアセテート或はこれらのモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテル又はモノフェニルエーテルなどのアルコール類及びその誘導体；ジオキサンのような環式エーテル類；及び乳酸メチル、乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ビルビン酸メチル、ビルビン酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチルなどのエステル類等を挙げることができる。これらの有機溶剤の1種又は2種以上を混合して使用できる。これらの溶剤に溶解し調製した塗布液を、シリコンウエーハやガラスのような基板上にスピンナーなど任意の塗布方法で塗布し、それを乾燥して感光層を形成し、次いで、マスクパターンを介して、遠紫外線、エキシマレーザー、X線などの電磁波を照射するか、あるいは電子線などの粒子線を走査しながら照射し、それを現像液、例えば1~10重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液のようなアルカリ性水溶液に浸漬し、露光部を選択的に溶解除去し、マスクパターンに忠実な画像を造る。

【0028】上記パターン形成方法は、半導体デバイスや液晶表示デバイスの加工にとどまらず、リソグラフィを用いて加工する分野、例えばLCD、TAB、PCB、ケミカルミリング、印刷などにも利用できる。

【0029】

【発明の実施の形態】次に実施例に基づいて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によって何ら限定されるものではない。

【0030】なお、実施例及び比較例で示す数値は、下記の測定方法による数値である。

(i) 感度：試料をスピナーを用いてシリコンウエーハ上に塗布し、これをホットプレート上で90℃、90秒間乾燥して膜厚1.05μmのレジスト膜を得、この膜に縮小投影露光装置NSR-2005i10D（ニコン社製、NA=0.57）を用いて、0.1秒から0.001秒の間隔で露光し、それを2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で23℃で60秒間現像し、30秒間水洗し、乾燥したとき得られたレジストパターンは0.45μmのラインアンドスペースが1対1となる露光時間をミリ秒（ms）単位で表わす測定法。

【0031】(2) 解像性：0.5μmのマスクパターンを再現する露光量における画界解像度を測定する測定法。

【0032】(3) 耐熱性：シリコンウエーハ上に形成された5μmのパターン線幅のレジストパターンを、125℃から5℃づつ昇温させ、各温度で5分間ホットプレート上でベークしたとき、レジストパターンに変形が生じる温度を測定する測定法。

【0033】(4) 焦点深度幅1：縮小投影露光装置NSR-2005Gi10D（ニコン社製、NA=0.57）を用いて、Eop（0.45μmのラインアンドスペースが1対1に形成されるのに要する露光量）を基準露光量とし、その露光量においての焦点を適宜上下にずらし、露光、現像を行い、得られたレジストパターンのSEM写真の観察を行い、0.45μmの矩形のレジストパターンが得られる焦点ずれの最大値（μm）を焦点深度幅1とする測定法。

【0034】(5) 焦点深度幅2：焦点深度幅1において、0.40μmの矩形のレジストパターンが得られる焦点ずれの最大値（μm）を焦点深度幅2とする測定法。

【0035】(6) 焦点深度幅3：焦点深度幅1において、0.38μmの矩形のレジストパターンが得られる焦点ずれの最大値（μm）を焦点深度幅3とする測定法。

【0036】(7) 焦点深度幅4：焦点深度幅1において、0.35μmの矩形のレジストパターンが得られる焦点ずれの最大値（μm）を焦点深度幅4とする測定法。

【0037】実施例1

m-クレゾールとp-クレゾールをモル比で4：6の混合物をシュウ酸触媒を用いてホルマリンで常法により縮合して重量平均分子量8,000のアルカリ可溶性ノボラック樹脂を製造し、その低分子量フラクションを除去し重量平均分子量10,000のアルカリ可溶性ノボラック樹脂を得た。このノボラック樹脂100重量部、ビス（4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル）-2

-ヒドロキシフェニルメタン1モルとナフトキノン-1,2-ジアジド-5-スルホニルクロライド2.5モルとのエステル化物30重量部及びビス（4-ヒドロキシ-2,3,5-トリメチルフェニル）-2-ヒドロキシフェニルメタン20重量部を乳酸エチル360重量部と酢酸ブチル40重量部の混合溶媒に溶解し、それを孔径0.2μmのメンブランフィルターでろ過し、ポジ型ホトレジスト組成物塗布液を調製した。

【0038】上記調製した塗布液を用いて塗着膜を形成し、そのときの感度、解像性、耐熱性及び焦点深度幅特性1、2、3、4を測定した。その結果を表1に示す。

【0039】実施例2

実施例1において、ビス（4-ヒドロキシ-2,3,5-トリメチルフェニル）-2-ヒドロキシフェニルメタンをビス（4-ヒドロキシ-2,3,5-トリメチルフェニル）-3,4-ジヒドロキシフェニルメタンに代えた以外は実施例1と同様にして塗布液を調製し、それを用いて形成した塗着膜について、その感度、解像性、耐熱性及び焦点深度幅特性1、2、3、4について測定した。その結果を表1に示す。

【0040】比較例1

実施例1において、ビス（4-ヒドロキシ-2,3,5-トリメチルフェニル）-2-ヒドロキシフェニルメタンをビス（4-ヒドロキシ-2,5-ジメチルフェニル）-2-ヒドロキシフェニルメタンに代えた以外は、実施例1と同様にして塗布液を調製した。調製した塗布液を用いて形成した塗着膜について、その感度、解像性、耐熱性及び焦点深度幅特性1、2、3、4について測定した。その結果を表1に示す。

【0041】比較例2

実施例1において、ビス（4-ヒドロキシ-2,3,5-トリメチルフェニル）-2-ヒドロキシフェニルメタンをビス（4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル）-2-ヒドロキシフェニルメタンに代えた以外は、実施例1と同様にして塗布液を調製した。調製した塗布液を用いて形成した塗着膜について、その感度、解像性、耐熱性及び焦点深度幅特性1、2、3、4について測定した。その結果を表1に示す。

【0042】実施例3

実施例1において、ビス（4-ヒドロキシ-2,3,5-トリメチルフェニル）-2-ヒドロキシフェニルメタンをビス（4-ヒドロキシ-2,3,5-トリメチルフェニル）-3-ヒドロキシフェニルメタンに代えた以外は、実施例1と同様にして塗布液を調製した。調製した塗布液を用いて形成した塗着膜について、その感度、解像性、耐熱性及び焦点深度幅特性1、2、3、4について測定した。その結果を表1に示す。

【0043】実施例4

実施例1において、ビス（4-ヒドロキシ-2,3,5-トリメチルフェニル）-2-ヒドロキシフェニルメ

ンをビス(4-ヒドロキシ-2, 3, 5-トリメチルフェニル)-4-ヒドロキシフェニルメタンに代えた以外は、実施例1と同様にして塗布液を調製した。調製した塗布液を用いて形成した塗着膜について、その感度、解像性、耐熱性及び焦点深度幅特性1、2、3、4について測定した。その結果を表1に示す。

【0044】実施例5

実施例1において、感光性成分をビス(4-ヒドロキシ-2, 3, 5-トリメチルフェニル)-2-ヒドロキシフェニルメタン1モルとナフトキノン-1, 2-ジアジ*10

*ド-5-スルホニルクロライド2, 0モルとのエステル化合物とし、その量を27重量部に代え、ビス(4-ヒドロキシ-2, 3, 5-トリメチルフェニル)-2-ヒドロキシフェニルメタンの量を25重量部とした以外は、実施例1と同様にして塗布液を調製した。調製した塗布液を用いて形成した塗着膜について、その感度、解像性、耐熱性及び焦点深度幅特性1、2、3、4について測定した。その結果を表1に示す。

【0045】

【表1】

	感度 (ms)	解像性 (μm)	耐熱性 ($^{\circ}\text{C}$)	焦点深度幅 特性1 (μm)	焦点深度幅 特性2 (μm)	焦点深度幅 特性3 (μm)	焦点深度幅 特性4 (μm)
実施例1	380	0.38	135	1.0	0.6	0.2	解像せず
実施例2	350	0.38	135	1.0	0.4	解像のみ	解像せず
実施例3	370	0.38	135	1.0	0.6	解像のみ	解像せず
実施例4	360	0.38	135	1.0	0.6	解像のみ	解像せず
実施例5	385	0.35	135	1.2	0.8	0.4	解像のみ
比較例1	370	0.40	130	1.0	0.4	解像せず	解像せず
比較例2	370	0.40	130	1.0	0.4	解像せず	解像せず

注) 表中における「解像せず」はレジストパターンが形成されなかったことを意味し、「解像のみ」はレジストパターンは得られたが焦点深度幅がなかったことを意味する。

【0046】上記表1にみるように、本発明のポジ型ホ

※度幅特性に優れていることが窺える。

【0047】

【発明の効果】本発明のポジ型ホトレジスト組成物は、感度、解像性、耐熱性が優れ、かつ焦点深度幅特性にも優れ半導体デバイスや液晶表示デバイス等の製造に好適である。

フロントページの続き

(72)発明者 新倉 聡

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東
京応化工業株式会社内

(72)発明者 小原 秀克

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東
京応化工業株式会社内

(72)発明者 中山 寿昌

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東
京応化工業株式会社内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.